

晶石相如  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  ( $\sigma_{20} \approx 1 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  ( $\sigma_{20} \approx 1.3 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 和  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  ( $\sigma_{20} \approx 3 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 等及其固溶体是主要晶相, 阻值较低. 如果从高温缓慢冷却, 则固溶体可能分解成多种氧化物, 这些导电不良的氧化物对尖晶石相起着包围和分隔的作用, 使阻值增高. 应当指出, 当热处理温度不太高时, 往往只能改变材料表层附近晶界氧的吸附或吸收情况, 并不改变其原来的结构. 但经过时间较长时, 氧也可能与某些晶粒表层作用, 形成相当薄的氧吸附层. 由于它们的电阻率跟晶

粒不同, 因而也可起到调阻的作用. 虽然对调阻的微观过程认识还很不充分, 但通过不同温度和不同冷却速度来改变固溶体中尖晶石和变价金属氧化物之间的比例和分布状况, 确实是实现阻温特性调整的有效方法.

### 参 考 文 献

- [1] J. M. Zurbuchen and D. A. Case, *Temperature*, 5 (1982), 889.
- [2] 孙鸿涛、武明堂, 传感技术学报, No. 1(1990), 41.
- [3] 莫以豪、李标荣、周国良, 半导体陶瓷及其敏感元件, 上海科学技术出版社, (1983), 177-252.

## 晶体中杂质—配体距离的谱学研究\*

郑文琛

(四川联合大学材料科学系, 成都 610064)

**摘 要** 评述了测定掺杂晶体中杂质-配体距离的几种谱学方法, 重点介绍了其中的光谱学和磁共振方法.

**关键词** 杂质-配体距离, 光谱, 电子顺磁共振谱, 电子-核双共振谱

晶体材料中的杂质离子对材料的性能有很大的影响, 例如激光晶体、发光晶体和光折变晶体等功能材料的重要性能就与掺入这些晶体的过渡金属或稀土金属离子杂质密切相关. 为了深入研究杂质离子对材料性能的影响, 我们需要了解这些杂质离子在晶体中的占位情况、价态、配位数、局部对称性以及杂质与周围离子的距离(即杂质-配体距  $R_I$ ). 在上述这些微观信息中, 相对而言, 杂质-配体距离的测定要更困难一些. 人们早就认识到, 杂质-配体距离不能靠简单地将杂质离子半径和配体离子半径相加来得到, 因为同样的杂质-配体组合在不同的基质晶体会使晶体具有不同的性能. 典型的例子是红宝石和祖母绿宝石, 尽管它们都具有相同的杂质-配体基团 ( $\text{CrO}_6$ )<sup>9-</sup>, 但它们的颜色却很不相同. 这是由于杂质-配体距离在两种基

质晶体中并不一样, 造成  $\text{Cr}^{3+}$  离子杂质受到的晶体场强度也不相同所致. 鉴于杂质离子的离子半径和电荷等性质常常不同于它所替代的晶体离子, 当杂质离子进入晶体后, 在杂质离子附近会出现局部的晶格弛豫, 因此, 杂质-配体距离也不会等于纯晶体中的阳离子-配体距离. 作为一种近似, 在有的文献中, 人们将杂质-配体距离写作

$$R_I = R_H + \frac{1}{2}(r_I - r_H), \quad (1)$$

这里,  $R_H$  是基质晶体的阳离子-配体距离,  $r_I$  和  $r_H$  分别是杂质和晶体中阳离子的离子半径. 显然, 这是一种既考虑了杂质离子性质, 又考虑了基质晶体影响的公式, 其可靠性还有待于实验

\* 1994年11月21日收到初稿, 1995年2月2日收到修改稿.

检验.此外,人们也发展了一些理论方法来计算杂质-配体距离,如基于哈崔-福克近似的从头计算方法<sup>[1]</sup>和有效对势法<sup>[2]</sup>等.为了检验这些理论结果的正确性和准确度.更主要的是,为了给材料掺杂改性的微观机制研究提供可靠的杂质附近的局部结构信息,人们有必要从实验上准确地决定晶体中的杂质-配体距离.本文将介绍一些测定这个距离的谱学方法.

## 1 扩展 X 射线吸收边精细结构方法

众所周知, X 射线衍射技术是研究纯晶体中原子间或离子间距离的有效方法.由于它只能检测长程晶体对称的平均信息,对获取杂质-配体距离这种局部结构信息,就显得无能为力了.近 20 多年来,仍然是采用 X 射线方法,但有较大的发展.人们发展了一种新的检测技术——扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)技术.这种方法不是以分析 X 射线衍射为依据,而是根据 X 射线在某种元素原子的吸收限附近吸收系数的精细变化情况进行凝聚态物质的结构分析.因此,它可以有效地应用于研究各种短程和局部的结构信息.有关这种方法的原理及其在测量原子间距(也包括杂质-配体距离)上的应用,已有较多文章介绍,本文不再赘述.有兴趣的读者,可参阅本刊已发表的文章<sup>[3]</sup>.这里要指出的是,对测量杂质-配体距离,这种适用性很广的方法尚有如下不足:

(1) EXAFS 方法对杂质-配体距离的测量精度不超过  $\pm 1$  pm,因此,不能用于测量杂质-配体距离的微小变化.例如,杂质-配体距离随压力和温度的变化(即杂质附近的局部压缩率和热膨胀系数).

(2) 这种方法要求晶体中的杂质有较高的浓度,难以检测杂质浓度小于 500 ppm 的情况.

(3) 由于缺少参照物,这种方法也不适于探测晶体中的不稳定杂质(如  $\text{Ni}^+$ ,  $\text{Cr}^+$  和  $\text{Fe}^+$

等)的杂质-配体距离.这些不稳定杂质常常是由含稳定杂质  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  等的晶体受 X 射线辐照所产生的.

(4) 这种技术要求高稳定、高强度的连续 X 射线谱,这需要有同步辐射光源.因此,设备复杂,价格昂贵,难以普遍使用.这就要求人们寻找一些更为简便和廉价的测量方法.

## 2 光谱学方法

含有过渡金属离子的晶体的晶场光谱(吸收谱、发射光谱和激发谱)主要决定于这些离子与配体的距离,因此,可以根据这些光谱数据来决定这些杂质离子的杂质-配体距离.下面以  $\text{Mn}^{2+}$  离子在立方氟钙钛矿晶体为例来说明这种方法<sup>[4]</sup>.

测量  $\text{Mn}^{2+}$  离子在立方氟钙钛矿晶体系列(如  $\text{KZnF}_3$ ,  $\text{RbCdF}_3$ ,  $\text{KMnF}_3$  和  $\text{RbMnF}_3$  等)中的激发谱(或发光谱).据各谱峰的位置,用最小二乘法确定各材料的立方晶场强度  $10 D_q$ .自洽场计算表明,在较大的  $\text{Mn}^{2+}-\text{F}^-$  距离范围内,  $(\text{MnF}_6)^{4-}$  基团的立方晶场强度可写为

$$10D_q = KR^{-n}, \quad (2)$$

这里  $K$  和  $n$  是常数.在上述钙钛矿系中,有两种纯晶体  $\text{KMnF}_3$  和  $\text{RbMnF}_3$ , 其中  $\text{Mn}^{2+}$  离子不是作为杂质而是作为基质晶体离子出现的.因此,这种晶体中的  $\text{Mn}^{2+}-\text{F}^-$  距离  $R$  就很容易由常规的 X 射线衍射技术测定.根据这两种晶体的晶场强度和离子间距  $R$ , 可以方便地算出常数  $K$  和  $n$ , 再将此参数  $K$  和  $n$  用于掺  $\text{Mn}^{2+}$  的氟钙钛矿晶体,就可从它们的立方晶场强度求出各自的杂质-配体距  $R_i$ .有关的计算结果列于表 1.可以看出,光谱方法获得的  $\text{Mn}^{2+}-\text{F}^-$  距离和 EXAFS 方法所得的结果是很接近的.由于立方晶场强度的测量误差一般不超过 1%, 用这种方法决定的杂质-配体距离的精度可达 0.1 pm 量级,比 EXAFS 方法还要高一个数量级.正是基于这一点,光谱方法可用于研究杂质-配体距离随压力和温度的变化.

Rodriguez 和 Moreno 就用这种方法研究了  $\text{KZnF}_3 : \text{Mn}^{2+}$  晶体中的  $\text{Mn}^{2+} - \text{F}^-$  距离  $R_1$  的热膨胀系数,发现这个局部热膨胀系数约比基质晶体的大一倍<sup>[5]</sup>. 这种方法的缺点是只适于过渡金属离子在等结构的化合物系列,并且还需要两种纯晶体作为参照物. 但由于光谱测量较易进行,而且作为材料的比较基础的光学性质,不少晶体的光谱数据前人已测量,可从文献中查阅. 因此,对测量过渡金属离子杂质到配体的距离,光谱学方法不失为一种比较简便的方法.

### 3 磁共振方法

电子顺磁共振 (EPR) 是从 1945 年发展起来的一种新技术,它和随后于 1956 年发展起来的电子-核双共振 (ENDOR) 技术一起,现在已成为研究晶体中顺磁离子杂质附近的局部结构的有效手段. 晶体中的顺磁离子的电子自旋在磁场中的行为可由自旋哈密顿量描述:

$$H_s = \beta H g S + \sum_{l,m} b_l^m O_l^m + S A I + \sum_{l=1}^n S T_l T_l + \dots, \quad (3)$$

式中的第一项是塞曼效应项,第二项是精细结构项,即通常所说的零场分裂,它是顺磁离子的自旋-轨道耦合与离子所受到的晶体场共同作用产生的. 第三项是超精细作用项,是由顺磁离子的电子磁矩与核磁矩相互作用而使电子自旋能级产生的附加的弱分裂. 最后一项是超超精细相互作用项,这个相互作用是顺磁离子的电子自旋与  $n$  个配体的核自旋发生相互作用而使每一条超精细结构谱线进一步分裂成几条位置非常靠近的谱线. 可以看出,在上述这些自旋哈密顿参量中,零场分裂和超精细结构常数是适于研究晶体中顺磁离子杂质附近的局部结构. 但对于准确地测定杂质-配体距离,用零场分裂参量并不太有效. 原因是:二级零场分裂  $b_2^0$  和  $b_2^2$  是由杂质附近的低对称畸变引起的(在立方对称时它们为零),因此,它们对杂质-配体

基团  $\text{MX}_n$  的低对称畸变的敏感程度,远比杂质-配体距离的变化为高. 低对称畸变一般由某一个键角来表征. 例如,  $\text{MX}_6$  配位八面体的三角畸变就可由杂质-配体方向与三次轴的夹角来表征. 因此,二级零场分裂适于研究配体多面体的角度畸变而不适于准确地决定杂质-配体距离. 在立方对称情况下,有一些过渡金属离子,如自旋为 2 和  $\frac{5}{2}$  的离子也可以测量到四级零场分裂  $b_4^0$ . 但由于在理论上至今还缺乏  $b_4^0$  与  $R$  之间的明确关系,而在实验上,由于零场分裂只有在过渡金属离子在晶体中处于“稀释”状态时才能准确测量,因此,也不可能像上述光谱方法那样,以含此过渡金属离子的纯晶体的  $b_4^0$  与  $R$  的关系作为参照值,所以四级零场分裂也不适用于研究杂质-配体距离. 因此,人们自然把目光投向了超精细作用常数.

如上所述,超超精细结构常数是由各条超超精细结构谱线的进一步分裂所决定的,它要求电子顺磁共振谱有很高的分辨率,这在技术上是比较困难的. 现在人们主要采用的是电子-核双共振技术,因为它测得的超超精细结构常数  $A_s$  要比用标准的电子顺磁共振技术测得的数值准确得多,这就为根据这些常数精确地确定杂质-配体距离提供了可能.

研究超超精细结构常数  $A_s$  与杂质-配体距离的关系要用到复杂的分子轨道理论. 下面仍以  $\text{Mn}^{2+}$  离子在立方氟钙钛矿晶体中的情况为例来简要地说明这种方法:

根据分子轨道理论计算,  $(\text{MnF}_6)^{4-}$  八面体基团的各向同性超超精细结构常数可写成<sup>[6]</sup>

$$A_s = \frac{1}{3} \lambda_s^2 \frac{A_{2s}^0}{2S}, \quad (4)$$

其中  $A_{2s}^0 = (\frac{8\pi}{3}) 2g_N \beta \beta_N |\psi_{2s}(0)|^2$ , 对  $\text{F}^-$  配体,可以算得  $A_{2s}^0 = 14978 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ . 理论计算表明,反键轨道中的  $2s(\text{F}^-)$  态的混合系数(也叫共价参数)  $\lambda_s(R)$  与杂质-配体的重叠积分  $S(R) = \langle d(e_g) | x_r \rangle$  均是杂质-配体距离  $R$  的函数. 并且  $\lambda_s(R)$  与  $S(R)$  成线性关系,即

$$\lambda_i(R) = cS(R), \quad (5)$$

式中与杂质-配体距离  $R$  无关的系数  $c$ , 既可由纯晶体的核磁共振谱 (NMR) 测量, 也可用一些理论方法计算. 对  $(\text{MnF}_6)^{4-}$  基团, 从  $\text{KMnF}_3$  和  $\text{RbMnF}_3$  的核磁共振谱数据, 已得到  $c \approx 1.3$ . 根据上述  $A_s$  与  $R$  的函数关系, Moreno 等人<sup>[6,7]</sup> 从实验的超超精细结构常数  $A_s$  求得  $\text{Mn}^{2+}$  离子在立方氟钙钛矿晶体中的杂质-配体距离, 其结果列于表 1.

从表 1 可以看出: 三种实验方法所测定的杂质-配体距离是很接近的, 表明它们都可用于晶体中杂质-配体距离的研究. 把这些杂质-配体距离与相应的纯晶体中的金属-配体距离  $R_H$

比较, 可以看出, 当杂质的离子半径大于它所替代的纯晶体中的金属离子时, 杂质-配体距离会比纯晶体中的金属-配体距离大, 这表明大杂质离子的进入会使配体离子向外位移 (相对于中心金属离子). 反之, 如杂质离子小, 则  $R_i < R_H$ , 配体离子会向内位移. 从离子堆积的观点看, 上述现象是十分合理的. 同时, 我们还可看出, 与基质晶体中的金属-配体距离  $R_H$  和根据阴、阳离子半径相加得到的  $\text{Mn}^{2+}-\text{F}^-$  距离  $R = 213$  pm 比较, 由 (1) 式算出的杂质-配体距  $R_i$  更接近观测值. 因此, 在要求不很严格的情况下, 我们可以用 (1) 式近似地计算晶体中的杂质-配体距离.

表 1  $\text{Mn}^{2+}$  离子在立方氟钙钛矿中的杂质-配体距离  $R_i$   
( $R_H$  为基质晶体的阳离子-配体距离,  $R_i$  和  $R_H$  均以 pm 为单位)

基质晶体	$R_H$	$R_i$			
		EXAFS 法	光谱法	磁共振法	根据公式 (1)*
$\text{KMgF}_3$	199.4		206(4)	207(1)	206.4
$\text{KZnF}_3$	202.7	208(1)	207.6(4)	208.4(6)	205.7
$\text{RbCdF}_3$	220.0	213(1)	213.9(4)	212.4(6)	211.5
$\text{RbCaF}_3$	222.8			214.2(6)	213.3
$\text{CsCdF}_3$	223.2			213.8(6)	214.7
$\text{CsCaF}_3$	226.2		215.4(4)	215.5(6)	216.7

\* 离子半径引自文献[8].

当杂质进入低对称结构晶体时, 可以测量到各向异性的超超精细结构常数  $A_s(ax)$  和  $A_s(eq)$ . 这里  $ax$  和  $eq$  分别表示平行和垂直于高次轴的方向. 采用和上面类似的方法, 我们也可以决定  $(\text{MnX}_6)^{4-}$  基团在不同方向的杂质-配体距离. 比如对  $\text{Mn}^{2+}$  离子在斜方的  $\text{ZnF}_2$  和  $\text{MgF}_2$  晶体以及  $\text{RbCdF}_3$  晶体中的低温四角相, 人们根据它们的各向异性超超精细结构常数测得了它们平行于和垂直于高次轴方向的杂质-配体距离  $R_i(ax)$  和  $R_i(eq)$ <sup>[7]</sup>. 值得一提的是, 对  $\text{Mn}^{2+}$  在  $\text{RbCdF}_3$  中的低温四角相, 测得的  $R_i(ax)$  和  $R_i(eq)$  分别是 211.32(5) 和 211.10(5) pm, 二者是这样接近, 表明  $(\text{MnF}_6)^{4-}$  八面体的四角畸变非常小, 这就解释了为什么至今仍未在这种四角相中观测到  $\text{Mn}^{2+}$  离子的零场分裂.

由于电子-核双共振测量  $A_s$  可以达到  $\pm 0.01 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$  的精度, 这种方法具有比 EXAFS 方法更高的灵敏度, 因此, 适于测量杂质-配体距离随压力和温度的变化. 但是当温度升高时, 人们常常难以检测到 ENDOR 信号, 因此, 这种方法有时并不适于测量杂质-配体距离的热膨胀系数.

上述方法的另一个优点是可用于测量 EXAFS 方法不能测量的不稳定杂质  $\text{Cr}^+$ ,  $\text{Fe}^+$  和  $\text{Ni}^+$  等在晶体中的杂质-配体距离. 这些不稳定杂质离子是由 X 射线照射含稳定杂质  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  等的晶体产生的. 随着各杂质离子电子组态的不同, 它们的超超精细结构常数  $A_s$  与距离  $R_i$  的关系也有差别, 但都可由类似  $(\text{MnF}_6)^{4-}$  基团的分子轨道方法计算<sup>[9]</sup>. 表 2 列出了 Fernandez-Rodrig o 等根据一些不稳定杂

质在氟化物中的超超精细结构常数求得的杂质-配体距离<sup>[9,10]</sup>。

表2 不稳定杂质在氟化物中的杂质-配体距离  $R_1$   
( $R_H$ 是基质晶体中的金属-配体距离)

离子	基质晶体	局部结构	$R_H$ (pm)	$R_1$ (pm)
Cr <sup>+</sup>	NaF	正八面体	231.7	248(2)
	KMgF <sub>3</sub>	正八面体	199.4	235(1)
	CaF <sub>2</sub>	立方体	236.6	257
	SrF <sub>2</sub>	立方体	251.1	265
Fe <sup>+</sup>	NaF	正八面体	231.7	240(3)
	LiF	正八面体	200.9	228(6)
	KMgF <sub>3</sub>	正八面体	199.4	229(6)
Ni <sup>+</sup>	NaF	平面正方形(A中心)	231.7	223(1)
	NaF	平面正方形(E中心)	231.7	221(1)
	NaF	线性排列(F中心)	231.7	204(1)
	LiF	平面正方形(I中心)	201.4	214(1)
	LiF	平面正方形(N中心)	201.4	212(1)
	LiF	线性排列(VI中心)	201.4	202(1)

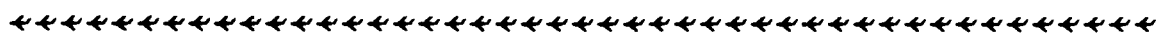
值得指出的是,在含 Ni<sup>+</sup> (3 d<sup>9</sup>电子)的立方氟化物中,已观测到多种杂质中心,而且由于 Jahn-Teller 效应,这些中心一般都不具有正八面体结构。

综上所述,光谱和磁共振方法虽然有前述的多种优点,但由于它们只适于测量晶体中过

渡金属离子杂质的杂质-配体距离,和 EXAFS 方法相比,在应用上就受到较多的限制。因此,要准确和方便地测量晶体中各种杂质的杂质-配体距离,人们尚须进行不懈的努力。

### 参 考 文 献

- [1] Z. Barandiaran and L. Seijo, *J. Chem. Phys.*, **89** (1988), 5739.
- [2] J. Corish et al., *Phys. Rev. B*, **25**(1982), 6425.
- [3] 魏光普, *物理*, **12**(1983), 663.
- [4] F. Rodriguez and M. Moreno, *J. Chem. Phys.*, **84** (1986), 692.
- [5] F. Rodriguez and M. Moreno, *J. Phys. C*, **19** (1986), L513.
- [6] M. T. Barriuso and M. Moreno, *Phys. Rev. B*, **29** (1984), 3623.
- [7] M. Moreno, M. T. Barriuso and J. A. Aramburu, *Appl. Magn. Reson.*, **3**(1992), 283.
- [8] R. C. Weast ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC, Boca Raton (1986), F164.
- [9] G. Fernandez-Rodrigo et al., *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.*, **16**(1987), 281.
- [10] M. T. Barriuso and M. Moreno, *Solid State Commun.*, **51**(1984), 335.



(上接第 192 页)

- (3) 薄膜生长及异质材料表面、界面研究;
- (4) 表面、界面的成分分析;
- (5) 表面分析技术及其应用;
- (6) 表面物理科学前沿。

本届大会安排了 9 个特邀报告,它们分别是:

- (1) 杨威生教授的“有了 STM 以后就不能没有 STM 了”;
- (2) 林彰达教授的“原子尺度的金刚石膜生长的研究”;
- (3) 徐亚伯教授的“CO 与 K 在过渡金属表面的共吸附”;
- (4) 李日升教授的“高分辨电子显微表面成像法及其在表面组织研究中的应用”;
- (5) 威震中教授的“纳米镶嵌 GaAs 薄膜的量子尺寸效应”;
- (6) 王恩哥教授的“量子阱中玻色凝聚态存在的可能性”;

(7) 王深教授的“层状化合物中嵌入过程的早期现象研究”;

(8) 廖显伯教授的“纳米硅的研究进展”;

(9) 王鼎盛教授的“表面与界面磁性的计算物理研究”。

会议还以“挑战与机遇”为题就国际上表面物理研究动态、最新科研成果、如何利用表面物理研究手段与其他专业、学科交叉、结合,以及表面物理基础理论和应用基础理论研究如何为国民经济主战场服务等问题进行了广泛的讨论。会议期间,全国表面物理专业委员会举行了多次会议,就此次大会的议程和专业委员会增补与改等问题进行了充分的讨论。在民主协商的基础上产生了新的一届表面及界面物理专业委员会。一致推选德高望重的谢希德先生为名誉主任,新产生的专业委员会主任为林彰达,副主任为杨威生、晓远、王恩哥。

(中国科学院物理研究所 杨杰)

物理